



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

ケイ酸塩融体・ガラスとの出会い

Meeting with Physical Chemistry of Silicate Melts and Glasses

助永壮平

Sohei Sukenaga

東北大学

多元物質科学研究所

助教

1 はじめに

講義を熱心に受講していたとは言い難い学生時代の著者は、研究室に配属されて、図らずもケイ酸塩融体・ガラスという魅力的な研究対象に引き合わせていただいた。当時、大学院生であった著者は、金属精錬に使用される熔融スラグ（ケイ酸塩融体）の粘度測定を修士論文の課題として与えられており、融体を冷却して得られるガラスが美しいことに感動し、ケイ酸塩の研究に興味を持った。幸運なことに、以来、10年近くケイ酸塩関連の研究を継続させていただいている。ケイ酸塩は地球上に豊富にある化合物の一つであり、ゼオライトやセラミックス、ガラス、セメントなどの工業製品の原料としても古くから使用されてきた。鉄鋼材料の製造プロセスにおいては、ケイ酸塩が高温下において熔融スラグ・フラックスとして利用されている。一般的にケイ酸塩融体の粘度は熔融金属の粘度よりも10倍以上高いため、スラグ相の存在が高温プロセスにおける物質（固体、気体、液体）の流れを停滞させる原因となりやすい。また、スラグー溶鋼間の化学反応においてもスラグ相内での物質移動が律速段階となる場合が多い。ケイ酸塩融体やガラスの物理化学的性質（粘度、熱伝導度、表面張力など）を制御するには、これらの物質の構造を理解することが重要である。ケイ酸塩融体構造と物理化学的性質の関係については、高温冶金、地球科学やガラス科学など様々な分野で古くから研究されてきたが、ランダム構造の決定が実験的に困難なため未だにわからない点が多い。しかしながら、分光分析技術や構造計算技術の急激な進歩により近年理解が進んできている。

ケイ酸塩中に存在する陽イオンは、網目構造を構築するFramework Cationと電気的中性を保つために電荷を供給するNon-Framework Cationに分類することができる。Fig.1にこれらの構造的役割を模式的に示した。Framework cationの代表例は、 Si^{4+} (SiO_2) である。例えば熔融した SiO_2

にNon-Framework Cationであるアルカリ金属陽イオンなどを添加すると、これらの陽イオンは網目構造を切断するNetwork Modifierとして挙動し、粘度を低下させる。一方で、三価の陽イオンである Al^{3+} や Fe^{3+} は、組成範囲によってFramework cationまたはNon-Framework Cationとして挙動することが古くから知られており¹⁾、その挙動については未だに十分に理解されていない。高温冶金プロセスで扱う多くの熔融スラグに Al^{3+} や Fe^{3+} は含まれているため、これら三価の陽イオンの複雑な挙動の解明がスラグの物性理解のために不可欠である。本稿では、ケイ酸塩融体・ガラス中でのアルミナや酸化鉄の挙動に焦点を絞り、著者らの研究内容の一部を紹介する。

2 ケイ酸塩融体・ガラス中でのアルミナの挙動

高温冶金学の教科書を紐解くと、 Al^{3+} は塩基度の高いケイ酸塩中では酸素4配位構造をとり、塩基度の低いケイ酸塩中では酸素6配位構造をとって、網目構造を切断すると記述さ

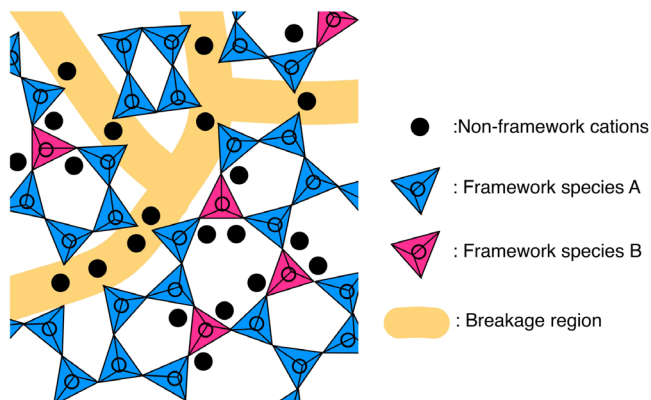


Fig.1 Schematic illustrations of microstructure of silicate melts and glasses.

れている。一方で、2003年当時、高温冶金分野において Al^{3+} の酸素配位数を定量したという報告は著者らの知る限りなかった。大学院生時代に研究室の先輩であった九州大学 齊藤敬高先生より、 ^{27}Al 核を対象とした核磁気共鳴分光 (NMR法) により、この Al^{3+} の挙動を実証できるのではないかとのご助言をいただいた。著者は、高炉スラグの基本組成である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを急冷して得られたガラスを対象に ^{27}Al NMR スペクトルを測定することを試みた。NMR法に関して不勉強であった著者は、学内の磁場強度7Tのマグネットを使用して測定を行った。得られたスペクトル²⁾をFig.2 (a) に示した。Fig.2 (a) に示したブロードなスペクトルを文献に照らし合わせて、酸素4配位構造のAlイオンのサイト (60ppm付近) と6配位構造のAlサイト (0ppm付近) に分離し、6~7割の Al^{3+} サイトが酸素4配位構造であり、残りは酸素6配位構造であると報告した²⁾。その後、NMR法に専門的に取り組まれておられる齋藤公児博士 (新日鐵住金 (株))、金橋康二博士 (新日鐵住金 (株)) とディスカッションさせていただく機会に恵まれた。その際に、7T程度の通常の磁場強度で測定した場合、 ^{27}Al 核のスペクトルは核四極子相互作用という特有の相互作用によりスペクトルが広幅化してしまい、定量的な解析を困難にしてしまうことをご教示いただいた。著者らは、早速、金橋康二博士のご助力により、16.4Tの高磁場にて ^{27}Al NMR スペクトルを測定させていただいた。その結果をFig.2 (b) に示したが、核四極子相互作用によるブロードニングが低減できており、7Tにて測定したスペクトルに比べて、信号の線形がシャープになっている。高磁場

で得られたスペクトルを波形分離することにより、 Al^{3+} の酸素配位数を決定すると、90%以上が酸素4配位構造であり、残りのほとんどは酸素5配位構造であった³⁾。また、酸素6配位構造の Al^{3+} は、急冷スラグ中にはほとんど存在しないことが明らかになった³⁾。原子配列に長距離秩序を持たないガラスや融体の構造解析では、しばしば特殊な分光分析技術による構造解析が不可欠であるが、これらの構造解析は専門的な知識が必要であり、測定者自身が問題に気づき解決できれば良いが、難しい場合もある。自身の ^{27}Al NMR スペクトルの反証論文³⁾を執筆した著者は、この経験により様々な分野の専門家とのディスカッションの機会が非常に重要であると認識できた。酸素5配位構造の Al^{3+} がどのように融体物性に影響するかについては、不明な点が多いが、酸素4配位構造と同様にFramework cationとして挙動するという説が有力である⁴⁾。著者らも、ケイ酸塩融体の輸送特性 (粘度や熱伝導度) と Al^{3+} の酸素配位数の相関関係についての調査を継続している。また、 Al^{3+} の酸素配位数は、温度依存性を有する⁵⁾ため、熔融スラグ中の Al^{3+} の挙動を知るには、高温下での Al^{3+} イオン周囲の局所構造解析を行う必要がある。最近では、ケイ酸塩融体の高温構造に基づいた粘度推算も試みられており、田中敏宏先生 (大阪大学) のグループを中心に構造情報を取り込みやすい粘度推算モデルも提案されている⁶⁾。粘度推算モデルパラメータの構造的な理解や推算モデル高精度化、過冷却液体の温度域へのモデル拡張にも挑戦したい。

3 ケイ酸塩融体・ガラス中での酸化鉄の挙動

酸化鉄はアルミナと同様に熔融スラグやフラックスに含まれる成分の一つである。ケイ酸塩中に溶解した鉄イオンは、2種類の酸化状態 (Fe^{2+} or Fe^{3+}) をとる。 Fe^{3+} は Al^{3+} と同様に酸素配位数が変化する中間酸化物であり、一方で、 Fe^{2+} は Ca^{2+} や Na^{+} と同様にNon-Framework Cationに分類される。したがって、鉄イオンの場合は、熔融雰囲気や温度、化学組成によって鉄イオンの酸化状態だけでなく Fe^{3+} の酸素配位数が変化するようになる。Fig.3に著者ら^{7,8)}の測定した1773 KにおけるR-Fe-Si-O系 (R: Li, Na, K, Ca, Sr or Ba) 融体の粘度に及ぼす鉄の酸化状態の影響を示した。図より、いずれの系においても Fe^{2+} 濃度の上昇に伴い、粘度が低下することが明らかになった。一方で、粘度の Fe^{2+} 濃度に対する変化 (図中の傾き) は、ケイ酸塩中のアルカリまたはアルカリ土類金属イオンの種類により異なる。粘度が測定できたものの詳細な粘度変化のメカニズムには不明である。この結果を2012年に北京で開催されたスラグの国際会議 (Molten 2012) で発表させていただいたところ、永田和宏先生 (東京工業大学

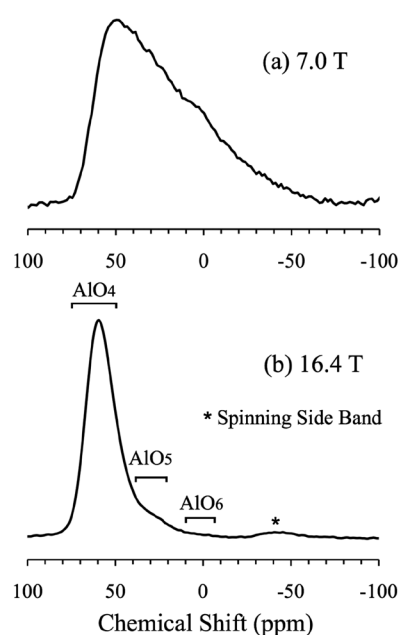


Fig.2 ^{27}Al MAS NMR spectra obtained (a) at 7.0T and (b) 16.4T. These spectra are redrawn from reference³⁾.

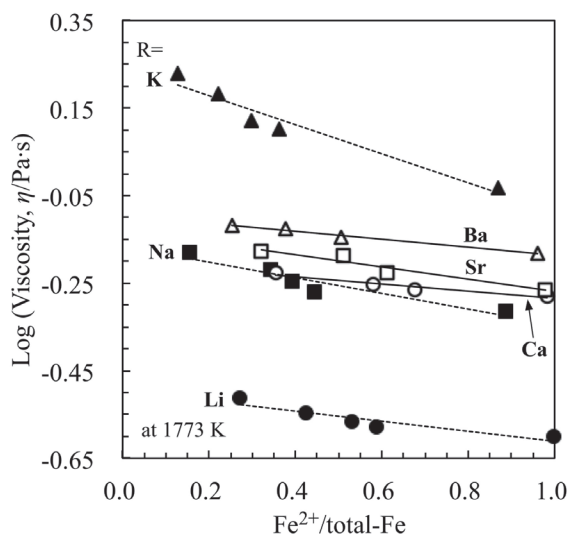


Fig.3 Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{total-Fe}$ on the viscosity of R-Si-Fe-O melts (R= Li, Na, K, Ca, Sr, or Ba) at 1773 K. The initial sample compositions were 30mol % R_2O (or RO)-60mol % SiO_2 -10mol % Fe_2O_3 . Oxidation state of iron ions was determined by wet chemical analysis. The data were obtained from reference 7) and 8).

名誉教授) より、詳細な構造解析をすべきであるとの貴重なご助言をいただいた。現在、著者らは、図に示した粘度変化と Fe^{3+} の局所構造(配位数など)に相関があると考えて、構造解析を進めているところである。

4 まとめ

著者らの行ってきたケイ酸塩融体・ガラスの物性や構造研究の一部を紹介させていただいた。これまでを振り返ってみると、著者自身のアイデアだけで研究を進めてきたというよりは、多くの研究者の方々のご助言や著者の所属する研究室(東北大学多元物質科学研究所材料分離プロセス分野)のメンバーのご協力により、なんとか研究を進めることができて

いると言える。また、著者らがケイ酸塩融体の研究を進めるにあたり、日本鉄鋼協会の鉄鋼振興助成により多大なご支援をいただいている。これからも、研究者間のつながりやディスカッションをさせていただく機会を大切にし、ケイ酸塩の研究の方向性の拡張と物性発現メカニズム理解の深化を目指したい。最後に、著者にケイ酸塩の研究と出会うきっかけを与えていただいた中島邦彦先生、齊藤敬高先生(九州大学大学院工学研究院)および現在、著者の研究についてご指導いただいている柴田浩幸先生(東北大学多元物質科学研究所)に謝意を表し、結びとしたい。

参考文献

- 1) 例えば Slag Atlas, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995)
- 2) S.Sukenaga, K.Kawakami, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 46 (2006), 352.
- 3) S.Sukenaga, T.Nagahisa, K.Kanehashi, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 51 (2011), 333.
- 4) C.L.Losq, D.R.Neuville, P.Florian, G.S.Henderson and D.Massiot : Geochim. Cosmochim. Acta, 126 (2014), 495.
- 5) J.F.Stebbins, E.V.Dubinsky, K.Kanehashi and K.E.Kelsey : Geochim. Cosmochim. Acta, 72 (2008), 910.
- 6) M.Nakamoto, Y.Miyabayashi, L.Holappa and T.Tanaka : ISIJ Int., 47 (2007), 1409.
- 7) T.Osugi, S.Sukenaga, Y.Inatomi, Y.Gonda, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 53 (2013), 185.
- 8) S.Sukenaga, T.Osugi, Y.Inatomi, N.Saito and K.Nakashima : J. MMIJ, 129 (2013), 203.

(2016年12月2日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授

田中 敏宏

助 永先生が取り組んでおられるシリケート系のガラスや高温融体の構造解析は、多成分系であり、液体やそれに準じた複雑構造をもつために、最新の機器を駆使してもなかなか本質に迫りきれないという、学問の対象としては格好の存在である。その分野に果敢に挑戦している助永先生には、学問の分野を新たに切り拓こうとする真摯な姿勢にいつも感銘を受けている。特に、イオンの局所配位構造に関心を持たれ、この着眼点は、シリケートのネットワーク構造の切れ方に直結し、粘度にはそのまま反映する。せん断力が働いた際にネットワークが切れるが、その切れ目は、一種の欠陥であるものの、系全体のポテンシャルに関連すると考えられるので、切れ目があたかも一つの重要な存在として機能し、欠陥がある種の規則をもって配置する可能性もある。金属・合金における一種の転位のようなものであるとも考えられる。つまり、金属学の象徴的な存在である転位に相当するものが実はシリケート融体の力学特性のカギを握るとなれば、また新たな学問分野の開拓にもつながる可能性がある。夢のような話であるが、その最先端を走っているのが助永先生であると思っている。

今から40年ほど前の1970年代には、当時脚光を浴び

ていた高温融体のX線構造解析の適用例として、イオン構造と各種物性の関係が盛んに議論されていた。その後、学会によっては「融体物性」の分野を古典的な扱いとして積極的に取り入れないところもあり、古い学問分野のようなイメージが持たれているが、製精錬分野のみならず、ガラスの科学等広い範囲でいまだ謎の多い研究対象となっている。助永先生の分野は一言でいうと冶金学というのが相応しい。冶金学というと上述のように古典的なイメージが強いが、実際に利用している測定機器は最先端のものであり、また対象はナノ粒子よりも小さく、また極めて身近な物質系であることから、新たな特性を取り出すことができれば、コモン物質系を使った新たな材料開発にもつながる可能性がある。さらに、将来人類が地球圏外の例えば、月に進出すれば、そこでは、地下資源の開発が必須の課題となり、結局は冶金学がまた中心的存在となる。地球圏外に限らず、地球内の地下資源の有効利用やマグマに関係する自然災害の対応にもこの分野は欠かせない存在である。21世紀の“先進冶金学”は極めて重要であり、ひたすら自己の探求精神に正直に向き合い、真摯にケイ酸塩融体とガラスの学問を追求める助永先生に大いにエールを送りたい。

新日鐵住金(株)技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員

金橋 康二

普 段からシリケートガラスの研究に関してディスカッションさせていただいている助永先生が「躍動」に寄稿されるとお聞きし、喜んでコメントをお引き受けしました。私自身の研究も未だ道半ばであり、“先輩研究者からのエール”としてコメントするのもおこがましいのですが、今後一緒に頑張りたいという応援メッセージを送らせていただきます。

助永先生とお会いしたのは、私が米国留学から帰国後の2007年くらいだった記憶があります。私も以前からシリケートガラスの構造に興味を持って研究を行っており、固体NMRを中心とした構造解析を進めていました。当時九州大学の中島先生、齊藤先生の研究室におられた助永先生が固体NMRによる構造解析にご興味を持っているとお聞きし、日本国内でのガラス構造解析に関する仲間が増えて嬉しかったことを覚えています。当時、助永先生は博士課程の学生でしたが、課外解決のために異分野の技術を積極的に取り入れる姿勢に感銘を受けました。躍動の記事内でも先生が述べられているように、シリケートガラス・融体中の Al^{3+} イオンは、その添加量や他元素との相対濃度によって粘性等の物性をコントロールできるという非常に興味深い特徴を有します。一方

で、 ^{27}Al のような四極子核の固体NMRスペクトルでは、原理を良く理解した上で解析を行わないと、スペクトルの持つ真実からはかけ離れた結論を導いてしまう可能性があります。他元素(核種)からのNMR情報や、他の解析手法と相補的に用いることによって、ガラスの本質に迫るというアプローチが重要だという考えは、助永先生も私も同じだと思っています。

今やすっかりNMR研究者になられた助永先生は、東北大学の柴田先生の研究室に移られてからも、世界的にも著名なフランスのNMR研究グループとのコラボレーションを活発に進め、非常に精緻な解析を行っている姿を拝見し、私自身も大いに刺激を受けております。先生のおっしゃる通り、シリケートガラス・融体については未だ解明できていない部分は多いと思います。その一方で、分析技術の進歩に伴い、数年前には得られなかったような貴重な構造情報が得られるようにもなってきました。大学と企業という立場の違いはあれ、シリケートガラス・融体の構造・物性の本質に迫りたいという気持ちは一緒だと思いますので、今後も協力しながら研究を進めていければ幸いです。助永先生の益々のご活躍を祈念しております。